

010139866

WPI Acc No: 1995-041117/ 199506

XRAM Acc No: C95-018460

Prodn. of barium titanate single crystal - by dissolving mixt. of flux
and barium titanate and gradually cooling

Patent Assignee: MURATA MFG CO LTD (MURA)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 6321698	A	19941122	JP 93109103	A	19930511	199506 B

Priority Applications (No Type Date): JP 93109103 A 19930511

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 6321698	A	3		C30B-029/32	

Abstract (Basic): JP 6321698 A

The prodn. of a barium titanate single crystal comprises (a) dissolving mixed powder of flux and barium titanate; (b) gradually cooling the mixed powder. The flux comprises a mixt. of 70-90 mol %-BaF₂, 5-15 mol %-NaF, and 5-15 mol %-A2MoO₄. A is an alkaline metal.

The alkaline metal comprises lithium, sodium, potassium, rubidium, or cesium.

USE/ADVANTAGE - The use of the flux evaporates no flux components at at least 1400 deg. C, providing barium titanate with high solubility and allows long-time crystal growth. A large crystal is produced. The use of water soluble A2MoO₄ readily separates the crystal from the coagulated flux and readily removes the coagulated flux by washing.

Dwg.0/0

Title Terms: PRODUCE; BARIUM; TITANATE; SINGLE; CRYSTAL; DISSOLVE; MIXTURE; FLUX; BARIUM; TITANATE; GRADUAL; COOLING

Derwent Class: E32; L03

International Patent Class (Main): C30B-029/32

International Patent Class (Additional): C30B-009/12; C30B-015/00

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): E35-K04; E35-Q; L03-D01

Chemical Fragment Codes (M3):

01 A256 A422 A940 A980 C108 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411
M720 M903 M904 N515 Q454 R04195-P
02 A100 A103 A111 A119 A137 A155 A542 A940 A980 C108 C550 C730 C801
C802 C803 C804 C805 C807 M411 M781 M903 M904 Q454 9506-D2401-U
9506-D2402-U

Derwent Registry Numbers: 1717-U; 1804-U

Specific Compound Numbers: R04195-P

Generic Compound Numbers: 9506-D2401-U; 9506-D2402-U

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-321698

(43)公開日 平成6年(1994)11月22日

(51)Int.CL ⁵ C 30 B 29/32 9/12 15/00	識別記号 C 8216-4G	序内整理番号 F I	技術表示箇所
Z			

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全3頁)

(21)出願番号 特願平5-109103	(71)出願人 000006231 株式会社村田製作所 京都府長岡市天神二丁目26番10号
(22)出願日 平成5年(1993)5月11日	(72)発明者 月岡百合子 京都府長岡市天神二丁目26番10号 株式 会社村田製作所内

(54)【発明の名称】チタン酸バリウム単結晶の製造方法及びそのためのフランクス

(57)【要約】

【目的】塊状のチタン酸バリウムの単結晶を得ると共に、チタン酸バリウム結晶の育成中に組成が変化せず、従って、長時間の育成が可能であり、また、高温で使用でき溶剤に可溶なフランクスを得ること。

【構成】 BaF_2 7.0~9.0 mol%、 NaF 5~15 mol%、 A_2MoO_4 (但し、Aはアルカリ金属である。) 5~15 mol%の混合物をフランクスとし、フランクス法又はトップシーディング法によりチタン酸バリウム単結晶を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フラックスとチタン酸バリウムとの混合粉末を溶解した後、除冷してチタン酸バリウム単結晶を製造する方法において、前記フラックスが BaF_2 70～90 mol%、 NaF 5～15 mol%、 A_2MoO_4 (但し、Aはアルカリ金属である。) 5～15 mol%の混合物からなることを特徴とするチタン酸バリウム単結晶の製造方法。

【請求項2】 フラックスとチタン酸バリウムとの混合粉末を溶解し、その溶融液上に種子結晶を接触させた後、引き上げることによりチタン酸バリウム単結晶を製造する方法において、前記フラックスが BaF_2 70～90 mol%、 NaF 5～15 mol%、 A_2MoO_4 (但し、Aはアルカリ金属である。) 5～15 mol%の混合物からなることを特徴とするチタン酸バリウム単結晶の製造方法。

【請求項3】 BaF_2 70～90 mol%、 NaF 5～15 mol%、 A_2MoO_4 (但し、Aはアルカリ金属である。) 5～15 mol%の混合物からなるチタン酸バリウム単結晶製造用フラックス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はチタン酸バリウム単結晶の製造方法及びそのためのフラックス、特に、正方晶のチタン酸バリウム単結晶を製造するフラックスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に、チタン酸バリウム単結晶の製造方法としては、 KF と $BaTiO_3$ を混合溶融させ、除冷してバタフライ双晶として知られる板状結晶を生成する方法、 BaO と TiO_2 を混合して TiO_2 過剰の溶融液を調製し、これを除冷して $BaTiO_3$ 単結晶を育成する方法、などが知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前者の方法では、平板状の結晶が得られるため強誘電体の各種物性の研究に対して有効な形状であるが、実際の応用に必要な塊状の結晶が得られず、チタン酸バリウムをフラックスに溶解させるためには溶解温度が高い程有利であるが、温度が高くなると結晶の数が少なくなると共に、 KF の蒸発が多くなって溶融液の組成が経時変化するため、長時間を要する大形の結晶の育成が困難であり、また、育成過程での KF の蒸発を最小限にするためには溶融液の温度を1150～1200°C程度に抑制しなければならず、必然的にチタン酸バリウムの溶解度が減少するため、結晶の大形化が困難であった。

【0004】 他方、後者の方法では、塊状結晶が得られるが、 $BaTiO_3$ の融点が1600°C前後と非常に高く、しかも溶融液が高温にあるため、結晶成長速度が遅く大きな結晶を育成することは困難である。また、冷却後の凝固体が水その他の溶剤に不溶であるため、生成し

た結晶を溶融液中に浸漬した状態で冷却すると、単結晶を分離することが困難であった。

【0005】 従って、本発明は、塊状のチタン酸バリウムの単結晶を得ると共に、チタン酸バリウム結晶の育成中に組成が変化せず、従って、長時間の育成が可能であり、また、高温で使用でき溶剤に可溶なフラックスを得ることを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、前記課題を解決するための手段として、 BaF_2 、 NaF 及び A_2MoO_4 (但し、Aはアルカリ金属である。) の混合物をフラックスとして使用するようにしたものである。

【0007】 前記一般式 A_2MoO_4 で示される複合酸化物に於けるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムの任意のものを使用すれば良い。

【0008】 フラックスの組成としては、 BaF_2 50～70 mol%、 NaF 5～15 mol%、 Li_2CO_3 5～15 mol%、 MoO_3 5～15 mol%が好適であり、フラックスとチタン酸バリウムを混合して溶融して得た溶融液中に於けるチタン酸バリウムの含有量は10～20 mol%が好適である。

【0009】 使用に際しては、前記フラックスとチタン酸バリウムとの混合粉末を溶解した後、除冷してチタン酸バリウム単結晶を製造するフラックス方法、又は前記フラックスとチタン酸バリウムとの混合粉末を溶解し、その溶融液上に種子結晶を接触させた後、引き上げることによりチタン酸バリウム単結晶を製造するトップシーディング法を採用するのが好適である。

【0010】

【作用】 BaF_2 、 NaF 及び A_2MoO_4 (但し、Aはアルカリ金属である。) の混合物からなるフラックスを用いると、1400°C以上の高温でもフラックス成分の蒸発が殆んどなく、従って、チタン酸バリウムの溶解度を高めると同時に、結晶の育成を長時間することを可能にし、結晶の大形化を図ることを可能にしている。また、フラックス成分として水溶性の A_2MoO_4 を用いることにより凝固したフラックスから結晶を容易に分離することができる。

【0011】

【実施例】 原料として高純度の BaF_2 、 NaF 、 Li_2CO_3 、 MoO_3 及び $BaTiO_3$ の各粉末を用い、これらを秤量、調合した後、十分に混合攪拌して BaF_2 59.5 mol%、 NaF 8.5 mol%、 Li_2CO_3 8.5 mol%、 MoO_3 8.5 mol%、 $BaTiO_3$ 15.0 mol%からなる混合粉末を調製した。この混合粉末をルツボに入れて電気炉中に設置し、100°C/hrの速度で1400°Cまで昇温させて融解させた。次いで、この溶融液を100°C/hrの速度で860°Cまで冷却して結晶を育成した後、液体状態のフラックスを流し去り、更に室温まで冷却した。冷

3

却後、水洗してフラックスを除去し、塊状の結晶を得た。

【0012】この結晶は直方体状で約3×4×5mmの大きさで、色調は黒色であった。また、この結晶を乳鉢で、十分に粉碎した後、X線回折で分析したところ、ペロブスカイト単相であり、また、正方晶の結晶であった。

【0013】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、BaF₂、NaF及びA₂MoO₄(但し、Aはアルカリ金属である。)の混合物からなるフラックスを用いているため、

4

1400°C以上の高温でもフラックス成分の蒸発が殆んどなく、従って、チタン酸バリウムの溶解度を高め長時間に渡って結晶の育成を行うことができ、結晶の大形化を図ることを可能にしている。また、フラックス成分であるA₂MoO₄が水溶性であるため、フラックスが凝固しても洗浄することにより容易に除去できるので、溶融液を低温まで冷却しながら結晶を育成し結晶の大形化を図ることができ、凝固したフラックスから結晶を容易に分離することができる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)